

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-130753

(43)Date of publication of application : 13.10.1981

(51)Int.Cl.

G03F 7/02
B41C 1/10

(21)Application number : 55-071034

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD
SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1980

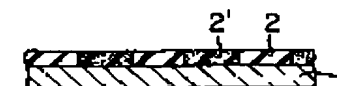
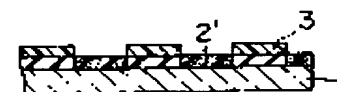
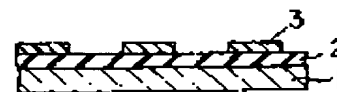
(72)Inventor : TAKEUCHI SATOSHI
AKATA MASANORI
FUJII HITOSHI
TODA TAKASHI
TAKAMIZAWA MINORU
INOUE YOSHIO

(54) MANUFACTURE OF PRINTING PLATE FOR LITHOGRAPHIC PRINTING

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the titled printing plate which requires no wetting water while discriminating the degree of its treatment accurately, by providing a cured film layer of organopolysiloxane containing specific dyes on a substrate and by selectively plasma-treating it.

CONSTITUTION: Dyes (e.g. crystal violet lacton, colorless leuco dye) which colors by coming in contact with an activated chemical seed in a plasma state is used. Namely, organopolysiloxane cured film layer 2 of about $2W50 \mu m$ film thickness containing about 0.01W5wt% said dyes is provided on substrate 1 and on it, protection layer 3 is formed in a pattern shape. Next, the part of said cured film layer 2 which is not covered with protection layer 3 is made lipophilic by performing a chemical treatment by plasma to form printing element part 2' having the property of receiving picture, and then protection layer 3 is removed to obtain the printing plate. In the said method, the degree of the plasma treatment is discriminated by the coloring of layer 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—130753

⑤ Int. Cl.³
G 03 F 7/02
B 41 C 1/10

識別記号
1 0 3

庁内整理番号
7267—2H
6715—2H

④ 公開 昭和56年(1981)10月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 平版印刷用印刷版の製造法

② 特 願 昭55—71034
② 出 願 昭55(1980)3月17日
② 特 願 昭55—33600の分割
⑦ 発 明 者 武内敏
川崎市多摩区王禅寺2456—91
⑦ 発 明 者 赤田正典
東京都大田区久が原4—5—26
⑦ 発 明 者 藤井均
春日部市藤塚1374
⑦ 発 明 者 戸井田孝

千葉市園生町255—3
⑦ 発 明 者 高見沢稔
安中市磯部3—17—3
⑦ 発 明 者 井上凱夫
安中市築瀬787—2
⑦ 出 願 人 大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町1丁目
12番地
⑦ 出 願 人 信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番1号
⑦ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

1. 発明の名称

平版印刷用印刷版の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 基板の一方の面にプラズマ状態の活性化された化学種により発色する染料を含むオルガノポリシロキサンの硬化膜層を設け、次いで該硬化膜層上にパターン状に保護層を設けた後、プラズマ状態の活性化された化学種で該硬化膜層の非保護層部分を化学処理し、次いで前記保護層を除去することにより、基板上にオルガノポリシロキサンの硬化膜層からなる非図線部と該化学処理されたオルガノポリシロキサン層からなる図線部とを形成することを特徴とする平版印刷用印刷版の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、湿し水を必要としない平版印刷用印刷版およびその製造法に関し、さらに詳しくは、解像性、耐刷性などの点で極めてすぐれた性質を有する平版印刷用印刷版およびその製造法に関する。

平版印刷においては、凸版または凹版のように版面に明瞭な高低がなく、外見上同じ平面上に凹線部と非面線部とを設けた版が使用されるが、この印刷法はつぎの工程で行われる。すなわち、これにはまず水と脂肪とが互に反発することから、前記非面線部を化学的あるいは機械的処理によって親水性にすると共に、前記凹線部を脂肪性樹脂の転写または写真焼付けなどによつて親油性とし、ついでこの版面に水を転移させて水を親水性である非面線部のみに付着させてから、さらにこの版面にインキを転移する。このようにすると、このインキは水が存在している非面線部には付着せず、親油性である凹線部のみに付着するので、つぎ

にこれを被印刷物に転移させて目的の印刷物を得るという工程によつて行われている。

しかし、この平版印刷法には、たとえば上記した湿し水のインキローラーへの転移がインキローラー上でのインキの乳化を引き起すため、これが地よごれなどの原因となるほか、この湿し水の被印刷物への転移は、被印刷物の寸法変化の原因ともなるので、特に多色刷り印刷においては印刷画像が不鮮明になるという大きな欠点がある。またこの平版印刷法においては、色調の一定な印刷物を得るために、湿し水の量とインキの量とを一定のつり合いに保つことが必要とされているが、この両者の量を一定のつり合いに保つことは非常に困難であり、したがつて印刷物の色調にばらつきが生じるという欠点があつた。

このため、上記した不利を改良する目的において、湿し水を必要としない平版印刷用印刷版の開発が試みられているが、現在までに知られている

- 3 -

る。しかし、これらの方法はいずれもシアゾ感光層とポジまたはネガフィルムとの間に非感光性のシリコンゴムが存在するため、これにはポジまたはネガフィルムに現わされているパターンが正確に再現されず、さらにはシリコンゴム層の剥ぎ取りが感光層の溶剤溶解性の変化を利用して行われるために剥ぎ取り後のシリコンゴム層によつて形成される画像はそのエッジ部分のきれが悪く、シャープなものにならないという重大な欠点があり、これにはまたその製造が基板上に2〜3層を順次重ね、露光後、現像するという工程で行われるため、操作が複雑であるという不利がある。

以上の現像操作上の欠点を除くものとして、シリコン層を電子線、レーザー光、放電等により破壊する方法（特公昭42-21879号公報参照）、シリコン層をグローまたはコロナビームで走査することにより親油性に変える方法（特公昭48-8207号公報参照）が公知とされている。

- 5 -

ものはいずれもいまだ実用に耐える充分満足すべき性質を示すには至っていない。

たとえば、アルミニウム板などの基板上に、シアゾ型感光性組成物よりなるシアゾ感光層とジメチルポリシロキサンゴム層とを形成させ、ついでこの上にさらにポジフィルムを重ね合せてから露光することによつて露光部分のシアゾ感光層を不溶化させ、非露光部分のシアゾ感光層を現像処理により除去し、ついで非露光部分のジメチルポリシロキサンゴム層を剥ぎ取るという方法（特公昭44-23042号公報参照）、あるいはアルミニウム板などの基板上に、シアゾ感光層と接着剤層とシリコンゴム層を順次形成させ、ついでこの上にネガフィルムを重ね合せてから露光し、露光部分における感光層の光分解を利用して現像し、ついで露光部分のシリコンゴム層を剥ぎ取るという方法で平版印刷用印刷版を得る方法（特公昭46-16044号公報参照）が公知とされている。

- 4 -

る。これによれば、電子線、レーザー光、放電等によるシリコン層の破壊またはコロナビームによる処理を行うことにより、何ら現像操作を必要とせず湿し水なしでオフセット印刷可能である。しかしながら、インキ反発層であるジメチルポリシロキサンを破壊し低分子置ジメチルポリシロキサンを生成するためには高エネルギーが必要であり製版装置が大がかりになる。さらには、シリコン層のパターニングの際に高エネルギーで熱的にシリコンを破壊することにより画像エッジが露り上がり画線のシャープネスが失われ、解像性および印刷品質が低下するという欠点を有している。また、コロナビームの使用ではインキ反発層を走査し画像を形成するため刷版時間が長く、特有の設備が必要となる。

本発明者らは、上述した従来の湿し水を必要としない平版印刷用印刷版の難点をふまえ、材料の選択および製造法に関し総合的に検討した結果、

- 6 -

プラズマ状態の活性化された化学種で選択的に化学処理することにより、発色性のオルガノポリシロキサン硬化膜が親油性に変化することおよびこの変化はコロナ放電や火炎処理などと異なり該硬化膜表面のみでなく内部にまで及んでいること、また適当な保護層を介することにより、化学処理を選択的に防止しうること、オルガノポリシロキサン硬化膜中にプラズマ状態の活性化された化学種により発色する染料が存在することによりプラズマ処理の程度を正確に判定することができること、低エネルギーで短時間に処理できること、高解像力であることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は基板の一方の面にプラズマ状態の活性化された化学種により発色する染料を含むオルガノポリシロキサンの硬化膜層を設け、次いで該硬化膜層上にパターン状に保護層を設けた後、プラズマ状態の活性化された化学種で該硬

- 7 -

存し、パターンニングによる影響はないので高解像度のものが得られる。

(3) オルガノポリシロキサン硬化膜層はガス透過性が大で活性化学種は該膜内部まで容易に侵入する。このため表面のみでなく内部まで化学処理される。

(4) プラズマ状態の活性化された化学種を、プラズマ発生室より他室へ導くことが可能であるため、一つの発生装置から複数の室へ活性化学種を供給することができ、同時に短時間で複数の刷版が可能であり、装置も比較的安価である。

(5) 本発明の平版印刷用印刷版は、画線部、非画線部の高低差が全くないため、従来のレリコーン層の除去によつて得られる平刷版にくらべ、インキの版ブランケットへの転移が向上し、印刷品質の向上が得られる。

(6) 保護層の選択により容易にネガ、ポジの版材が作製できる。

- 9 -

化膜層の非保護層部分を化学処理し、次いで前記保護層を除去することにより、基板上にオルガノポリシロキサンの硬化膜層からなる非画線部と該化学処理されたオルガノポリシロキサン層からなる画線部とを形成することを特徴とする平版印刷用印刷版の製造法を要旨とする。

本発明の平版印刷用印刷版の製造法はプラズマによる化学処理を応用するため次のようなすぐれた特性をもつものである。

- (1) オルガノポリシロキサン自体には、パターン形成能力は必要とされないため、耐溶剤性、耐摩耗性、基板との接着性等にすぐれたオルガノポリシロキサンから自由に選択できる。
- (2) プラズマによる化学処理は、気相-固相間の反応を利用するものであるから保護層には物理的な力がほとんどかからず、オルガノポリシロキサン硬化膜層との接着性は比較的小さくてよい。解像性は使用する保護層自体の解像性のみに依

- 8 -

以下、本発明について詳細に説明する。

まず、本発明を図面に基づき説明すると、第4図は本発明の平版印刷用印刷版の構成を概略的に例示した一部拡大断面図であり、該刷版は、基板1の一方の面に、オルガノポリシロキサン硬化膜層からなるインキ反発性の層2（非画線部）と、プラズマにより化学処理されたオルガノポリシロキサン硬化膜層からなるインキ受容性の層2'（画線部）とを有する。

つぎに、本発明の平版印刷用印刷版の製造法につき説明すると、第1図に示すように、基板1の一方の面に、プラズマ状態の活性化された化学種により発色する染料を含むオルガノポリシロキサン硬化膜2をその膜厚が2〜50μmとなるように設けた後、第2図に示すように上記オルガノポリシロキサン硬化膜2の上にパターン状に保護層3を設ける。つぎに、プラズマにより化学処理すると、第3図に示すように保護層3を設けてい

ない部分のオルガノポリシロキサン硬化膜層が改質されて親油化し、しかしてインキ受理性の副線部2'が形成される。しかる後、保護層3を除去すると、第4図に示すように上記本発明の副版が得られる。

上記基板には、プラズマによる化学処理によって酸化やエッチング、あるいはプラズマで発生する紫外光による光劣化反応などの影響を受けないものが用いられ、その具体例としては、銅板、アルミニウム板、ステンレス板、亜鉛板、鉄板あるいはニッケルメッキした銅板もしくは鉄板、またはクロムメッキ鉄板などの金属板および上記各種金属箔を他の基板材料、たとえば紙、プラスチック上に積層したもの、さらに紙、プラスチック類の単体または複合体などが使用できる。

つぎに、基板上に前記オルガノポリシロキサン硬化膜層2を設けるのに用いるオルガノポリシロキサンとしては、強度、耐摩耗性にすぐれ耐刷性

- 11 -

具体的種類としては、塗布後常温もしくは加熱により架橋硬化してインキ反発性のシリコンゴム弾性体となるもので、けい素原子に結合する全有機基の90モル%以上がメチル基である高重合度オルガノポリシロキサン（これはインキ反発性にすぐれている）を主体としてなるものがよく、これには(1)分子鎖両末端が水酸基で封鎖された有機基の90モル%以上がメチル基である高重合度シオルガノポリシロキサン、架橋剤としてメチルハイドロシエンポリシロキサンまたはエチルポリシロケート、および縮合触媒として有機酸金属塩からなるもの、(2)ビニル基含有高重合度シオルガノポリシロキサン（ビニル基以外の有機基の90モル%以上がメチル基）、架橋剤としてのメチルハイドロシエンポリシロキサン、および付加反応触媒としての白金系触媒からなるもの、(3)分子鎖両末端が水酸基で封鎖された有機基の90モル%以上がメチル基である高重合度シオルガノポリシロ

- 13 -

がよく、インキ反発性が強いものが望ましく、ポリシメチルシロキサンを主成分とする各種熱硬化性オルガノポリシロキサンが好ましく使用される。熱硬化性オルガノポリシロキサンとしては、一般型および二液型があり、二液型における硬化は $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ 、 $\equiv \text{Si}-\text{OR}$ 、 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 、 $\equiv \text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ のような反応基をもつシロキサン同士の触媒による架橋反応によるもので、脱水縮合、脱アルコール縮合、脱水素縮合、付加重合などによる架橋反応が起こる。一般型の硬化は空気中の水分と反応し縮合架橋化反応を起こすもので、脱酢酸型、脱アミン型、脱アルコール型、脱オキシム型などがある。これらは基板の一方の面に、ベンゼン、トルエン等適当な溶剤に溶かし、回転塗布法、浸漬法、たれ流し法等により塗布し、加熱乾燥することにより設けられる。

インキ反発性のオルガノポリシロキサン硬化膜層2を形成するためのオルガノポリシロキサンの

- 12 -

キサン、および架橋剤として1分子中に3個以上のアセトキシ基、アミノ基、オキシム基またはプロペノキシ基等の加水分解性基を有するシランまたは低重合度シロキサン化合物からなるものが例示される。本発明においては上記(1)または(2)に例示した種類のものが特に好適とされる。

なお、上記においてメチル基以外の有機基としては、一般にフェニル等のアリール基、ビニル基等のアルケニル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基などが例示される。

上記(1)、(2)および(3)に例示した組成物には必要に応じ、インキ反発性をさらに向上させるための通常のシオルガノポリシロキサンたとえばジメチルポリシロキサンを硬化塗膜の性質に悪影響を与えない範囲で添加すること、また耐刷性向上の目的で少量の補強性充てん剤たとえばシリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛等の微粉末

- 14 -

を添加することは差支えない。

なお、オルガノポリシロキサン均一被膜形成のため、あらかじめ基板表面を適宜の方法で清浄し、さらに必要に応じ、その表面を粗面化し、該被膜との密着性を向上させることが望ましい。また、この基板表面は該被膜との接着性向上のためその表面にあらかじめプライマーを塗布しておくこともよく、このプライマーとしては、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、3-アミノプロピルトリエトキシシランなどのシラン単独またはこれらの混合物さらにはこれらの部分加水分解物または部分共加水分解物が使用され、これらは回転塗布、ロッドコーティング、刷毛塗り、スプレー塗布などの通常の方法により塗布される。

- 15 -

圧着により、オルガノポリシロキサン硬化膜層上に転写する方法が適用でき、しかる後パターンニングを行う。直接オルガノポリシロキサン硬化膜層上に塗布する方法においてはオルガノポリシロキサン硬化膜によりはじかれる場合があるので、適宜の界面活性剤の添加等によりホトレジスト液の減粘を行うことが必要である。

上記市販のホトレジスト類は必ずしもオルガノポリシロキサン硬化膜層との親和性が良好であるとは言えないが、オルガノポリシロキサンに感光基を導入した感光性シリコン液は良好な親和性を示し、最も塗布しやすい。この場合の膜厚は2〜5 μ mで十分なプラズマ耐性を示す。

上記感光性シリコン液(光硬化性オルガノポリシロキサン)としては、オルガノポリシロキサン硬化膜層2へのぬれがよいことが必要であり、そのためにはオルガノポリシロキサン硬化膜層2と表面張力がほぼ等しいことが好ましく、この目

つぎに、上記オルガノポリシロキサン硬化膜層2上に形成される保護層3には、プラズマによる化学処理で起こる種々のラジカル反応、光分解反応等により著しく影響を受けず、またオルガノポリシロキサン硬化膜層の面から剝離してこない材料が適用されるが、膜厚が数 μ 以上あれば、プラズマによる化学処理が通常数十秒〜数分以内で行われるため、多くの材料が使用可能となる。このような材料の例としては、たとえば、シツプレー社製ホトレジストA2、東京応化社製ホトレジストOMR、TPRの如き市販のホトレジストおよび多数の感光性樹脂、被覆性のある感光材料が使用できる。市販品の場合には通常のホトレジスト製版法によりパターンニングされる。なお、ホトレジスト画像を形成するには、ホトレジスト液を直接オルガノポリシロキサン硬化膜層上に通常の塗布法で塗布する方法と、一旦ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルム上に塗布、乾燥後、加熱

- 16 -

的に合つたものとして従来公知の光硬化性オルガノポリシロキサンが使用できる。この表面張力としては18〜25dyne/cm望ましくは20〜23dyne/cmである。

上記感光性シリコンのうちでもシリコン自体が感光性基を有するものとしてはマレイミド基または置換原子もしくは基を含有するマレイミド基が結合したシロキサン単位を有するオルガノポリシロキサン(特開昭51-120804号、同51-125277号、同52-13907号、同52-105002号、同52-116304号等参照)、アクリロキシ基または置換原子もしくは基を含有するアクリロキシ基が結合したシロキサン単位を有するオルガノポリシロキサン(特開昭48-16991号、同48-19682号、同48-21779号、同48-23880号、同48-47997号、同48-48000号、同48-83722号、同51-34291号、

同51-52001号、同52-105003号、同52-105004号、同52-113805号、同52-113801号等参照)、メルカプト基含有シロキサン単位を有するオルガノポリシロキサンとビニル基含有シロキサン単位を有するオルガノポリシロキサンとの混合物(特開昭53-17405号等参照)、ビニル基含有シロキサン単位を有するオルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの混合物(特開昭53-15907号等参照)、アミド基を含有するシロキサン単位を有するオルガノポリシロキサン(特開昭52-139200号、同52-139504号等参照)、アクリロキシ基含有シロキサン単位を有するオルガノポリシロキサンとビニル基含有シロキサン単位を有するオルガノポリシロキサンとの混合物(特開昭52-139505号等参照)などが例示される。

また、シリコンと感光性物質の混合物からな

- 19 -

簡単には成膜性樹脂液を手描きしたり適当な印刷手段で転写したものでよい。

本発明においてプラズマによりオルガノポリシロキサンの硬化膜の表面を化学処理するにはAr、He、Neのような不活性ガスまたは酸素もしくは大気などのような活性ガスによるプラズマ処理が良好である。プラズマによる化学処理では、(1)エッチング、(2)化学修飾、(3)架橋、(4)重合の4種類の変化が複雑に複合して起こるとされているが、本発明における不活性ガスまたは活性ガスによるプラズマ処理においては電子顕微鏡観察、赤外吸収の測定により、表面のエッチングは起こらず主としてオルガノポリシロキサン硬化膜の化学修飾、すなわちアルキル基の脱離と水酸基、カルボニル基の生成が起こっている。これによりプラズマ状態における活性化学種がオルガノポリシロキサン硬化膜の表面に衝突することによってアルキルラジカルの脱離、ケイ素ラジカルの生成、

るものとしては、アジド化合物、パーキノンジアジド化合物、ケイ皮糖類、アクリル酸またはアクリレート類等の感光性物質とオルガノポリシロキサンとの混合物(特開昭49-68803号、同49-86102号、同49-121601号、同51-134204号等参照)などの各種シリコンが例示される。

エチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、アクリル樹脂などを含むインキを用いてスクリーン印刷することによりレジスト層をパターン状に形成することもできる。この場合においても直接印刷と転写法があるが、減粘剤の添加は、印刷適性を低下するため転写法が望ましい。さらにまた、静電写真用のトナーなどをレジスト材料として静電印刷によりレジスト層を形成することもできる。この場合、オルガノポリシロキサン硬化膜層が絶縁物であるため、良好な静電潜像およびトナー画像を形成することが可能である。さらに

- 20 -

架橋によるオルガノポリシロキサンの三次元化、アルキル基の酸化等による水酸基、カルボニル基の生成等が起こるものと思われる。さらにこれらの反応は、オルガノポリシロキサン硬化膜層の表面のみでなく、処理時間によつてかなり内部まで進行している。これはオルガノポリシロキサン硬化膜層が一般にガス透過性に富むため活性化学種が層内部まで到達するものと推定される。

一方、コロナ処理や火炎処理の場合はごく表面のみに働き、この効果は手や布で拭いただけで失われるのが普通である。これに対し本発明によるプラズマ処理では処理膜が摩耗するほど拭いてもなお効果は失われない。

プラズマ活性化学種を形成させるための低圧雰囲気は、一般に空気でよいがAr、Ne、He等の不活性ガス、O₂、N₂、NH₃、CO₂、フッ化炭化水素ガス等の活性ガスが使用できる。

プラズマ親油化処理時間は条件により変化する

が、たとえば、 3×10^{-3} トル、300Wの条件下において30秒以上で効果的にオルガノポリシロキサン硬化膜層が改質されるが、同条件下で20分以上ではエッチング効果により保護層の劣化が起るために好ましくない。

プラズマ保護層を薄くし、より高解像性を与えると一般にプラズマ耐抗性が低下する。これは一般の有機保護層がシリコン層同様にプラズマで攻撃され、暫時気化飛散してより薄くなるためである。したがって該有機保護層内にプラズマ耐抗性を有する物質を混在させておくこと薄い保護層でも十分な役割をはたし、かつ高解像性が得られる。一般に有機もしくは無機の充填剤が用いられ、特に無機充填剤が好適である。この理由は仮りに無機充填剤が酸漿プラズマで攻撃されて化学変化を起しても、酸化物となつて残存しやすいからである。したがつてもし金属酸化物たとえば ZnO 、 TiO_2 、 Cu_2O その他では化学変化が起らず

- 23 -

リシロキサン硬化膜層に含ませておくという本発明の方法によれば、プラズマ処理効果が非常に判りやすくなる。

すなわち、酸化発色性染料または顔料を含む場合はプラズマ処理部が着色する。たとえばロイコ染料などを含むときはその染料の色が処理部のみに形成される。この種の例としては一般にラクトン環化されたロイコ染料（メチレンブルー等）や還元無色化された染料（バット染料類）などが用いられ、これらはオルガノポリシロキサンに対して0.01～5重量%程度含有せしめることが望ましい。

つぎに、プラズマによる化学処理後保護層を除去するには、ホトレジストの場合ではオルガノポリシロキサン硬化膜層を破損するようなものたとえば、強酸、強アルカリによるものは好ましくなく、アセトン、エチルセロソルブ、トルエン等の溶剤により除去することが望ましい。たとえば、

攻撃されないことになる。

プラズマ攻撃の特性としてしやへい物に対し直角に攻撃するから、オルガノポリシロキサン硬化膜層上に単に載置した物質でも保護効果がある。したがつてこの理由から保護層内の充填剤は適当な量に規制することができる。

これらの無機物質は SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 PbO_2 、 Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 Fe 、 Zn 、 Sn 、 Ni 、 Cu 、 Ge 、 Al その他の金属粉末、あるいは金属硫化物、塩塩、錯塩粉末等（無機顔料類が好ましい）が、単独または混合して保護層中に10～70重量%程度混入させることが望ましい。

オルガノポリシロキサン硬化膜層が十分にプラズマ処理されたとき非処理部分に比して若干マツト化され、表面が白くなるけれども、あまり視認性のよいものではない。しかし、プラズマガスの化学反応性を利用して発色する物質をオルガノポ

- 24 -

レツプレー社製ホトレジストA2は、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）等で溶解除去でき、東京応化製TPRではエチルセロソルブにより網膜可能である。スクリーン印刷でのレジスト層は、トルエン等の溶剤で除去でき、また静電印刷でのレジスト層ではMEK等の極性溶剤で除去可能である。また、オルガノポリシロキサン硬化膜層は他物質との接着が一般に弱いので残膜レジスト膜を適当な接着テープや接着シート等でも容易に除去することができる。

上記の如くして製造される本発明の平版印刷用印刷版は、第4図に示す如き構成を有するものであるが、この非面線部2のオルガノポリシロキサン硬化膜層はきわめて剝離性に富み、付着力の低い物性を有するため、平版印刷用印刷版にインキローラーからインキを供給するとインキと非面線部、すなわちオルガノポリシロキサン硬化膜層との付着力がインキとローラー間、あるいはインキ

の粒子間の凝集力などに比べて低いため、非面線部2にインキが転移されず、インキは表面をプラズマ処理された面線部2'にのみ付着する。したがって、これによれば従来必要とされている酸し水は全く不要になるという利点を得られる。

つぎに、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例

アルミニウム基板上に、無色のロイコ染料であるグリスタルバイオレットラクトンを0.01%添加したポリシメチルシロキサン（信越化学製、KB774）の硬化膜層を5 μ mの厚さに形成した後、ポリケイ皮酸系感光性樹脂（東京応化製、TPR）100重量部と界面活性剤（スリーエム社製、PO431）0.4重量部の混合液を4 μ m厚に塗布し乾燥した。

TPR処理法に準じて露光・現像処理し、このものをプラズマ反応室中に入れ、大気下、300

- 27 -

2'・・・表面がプラズマにより化学処理されたオルガノポリシロキサン硬化膜層からなる面線部

3・・・保護層

特許出願人

大日本印刷株式会社

信越化学工業株式会社

代理人

弁理士 山本 亮



W、0.3トルの条件下で2分間プラズマ処理を行った。上記プラズマ処理によつて保護層のない部分は青色に発色し、他の部分は無色のままであった。この方法によりプラズマ処理部、未処理部が明瞭に判別できた。

プラズマ処理後、レジスト層をエチルセロソルブにより剝離し、平版印刷用印刷版を製造した。

この平版印刷用印刷版をKOR印刷機を使用し、酸し水を供給せずに印刷したところ、2万枚の鮮明な印刷物が得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第4図は、本発明の平版印刷用印刷版の製造工程を示す逐次段階の一部拡大断面図である。

1・・・基板

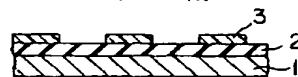
2・・・オルガノポリシロキサン硬化膜層からなる非面線部

- 28 -

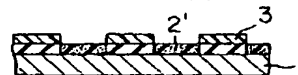
第1図



第2図



第3図



第4図

